

# PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C09B 62/475

**A2** 

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/06652

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

10. Februar 2000 (10.02.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/05020

(22) Internationales Anmeldedatum:

15. Juli 1999 (15.07.99)

(30) Prioritätsdaten:

98810722.3

27. Juli 1998 (27.07.98)

EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC. [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TZIKAS, Athanassios [CH/CH]; Unt. Rütschetenweg 36, CH-4133 Pratteln (CH). KLIER, Herbert [DE/DE]; Bahnhofstrasse 32/1, D-79588 Efringen-Kirchen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.; Patentabteilung, Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RÓ, RÚ, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht

Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(54) Title: REACTIVE COLORANTS, MIXTURES OF REACTIVE COLORANTS AND PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: REAKTIVFARBSTOFFE, MISCHUNGEN VON REAKTIVFARBSTOFFEN, DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG

#### (57) Abstract

The invention relates to colorants of formula (1), wherein R1 and R2 independently represent hydrogen or C1-C4-alkyl and D1 and D<sup>2</sup> independently represent a radical of formula (2), wherein (R<sub>3</sub>)<sub>0-3</sub> represents 0 to 3 identical or different substituents selected from the group consisting of halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, carboxy, nitro or sulfo and X1 stands for a radical of formula (3a) -SO2-Z, (3b) -NH-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-SO<sub>2</sub>-Z, (3c) -CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-SO<sub>2</sub>-Z, (3d) -NH-CO-CH(Hal)-CH<sub>2</sub>-Hal, (3e) -NH-CO-C(Hal)=CH<sub>2</sub> or (3f), wherein Y represents halogen, T independently has the meaning of Y and represents non-fiber reactive substituents or a fiber-reactive radical of formula (4a) -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-3</sub>-SO<sub>2</sub>-Z, (4b)  $-NH-(CH_2)_{2-3}-O-(CH_2)_{2-3}-SO_2-Z$ , (4c), (4d) or (4e), wherein Z represents vinyl or a -CH2-CH2-U radical and U is an alkaline separable group, Z' represents a -CH(Hal)-CH2-Hal or -(Hal)=CH2

group, m and n independently represent 2, 3 or 4 and Hal is halogen. Said colorants are suitable for dying different fibrous materials, especially fibrous material containing cellulose and provide colorings exhibiting good overall fastness.

#### (57) Zusammenfassung

Farbstoffe der Formel (1), worin R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander je Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten, und D<sub>1</sub> und D<sub>2</sub> unabhängig voneinander je für einen Rest der Formel (2) stehen, worin (R<sub>3</sub>)<sub>0-3</sub> für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C1-C4-Alkyl, C1-C4-Alkoxy, Carboxy, Nitro oder Sulfo steht und X1 einen Rest der Formel -SO2-Z (3a), -NH-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-SO<sub>2</sub>-Z (3b), -CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-SO<sub>2</sub>-Z (3c), -NH-CO-CH(Hal)-CH<sub>2</sub>-Hal (3d), -NH-CO-C(Hal)=CH<sub>2</sub> (3e) oder (3f), bedeutet, worin Y Halogen, T unabhängig die Bedeutung von Y hat, für einen nicht-faserreaktiven Substituenten oder für einen faserreaktiven Rest der Formel -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-3</sub>-SO<sub>2</sub>-Z (4a), -NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-3</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2-3</sub>-SO<sub>2</sub>-Z (4b), (4c), (4d) oder (4e), steht, worin Z Vinyl oder einen Rest -CH2-CH2-U bedeutet und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist, Z' für eine Gruppe -CH(Hal)-CH2-Hal oder -C(Hal)=CH<sub>2</sub> steht, m und n unabhängig voneinander die Zahl 2, 3 oder 4 sing, und Hal Halogen ist, sind zum Färben von verschiedensten Fasermaterialien, insbesondere cellulosehaltigen Fasermaterialien, geeignet und ergeben Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten.

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NI.	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	$\mathbf{z}\mathbf{w}$	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

# Reaktivfarbstoffe, Mischungen von Reaktivfarbstoffen, deren Herstellung und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Reaktivfarbstoffe und Mischungen von Reaktivfarbstoffen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Die Praxis des Färbens mit Reaktivfarbstoffen hat in neuerer Zeit zu erhöhten Anforderungen an die Qualität der Färbungen und die Wirtschaftlichkeit des Färbeprozesses geführt. Infolgedessen besteht weiterhin ein Bedarf nach neuen Reaktivfarbstoffen, welche verbesserte Eigenschaften, insbesondere in bezug auf die Applikation, aufweisen.

Für das Färben werden heute Reaktivfarbstoffe gefordert, die eine ausreichende Substantivität haben und die zugleich eine gute Auswaschbarkeit der nicht fixierten Anteile aufweisen. Sie sollen ferner eine gute färberische Ausbeute aufweisen und hohe Reaktivität besitzen, wobei insbesondere Färbungen mit hohen Fixiergraden geliefert werden sollen. Von den bekannten Farbstoffen werden diese Anforderungen nicht in allen Eigenschaften erfüllt.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neue, verbesserte Reaktivfarbstoffe und Mischungen von Reaktivfarbstoffen für das Färben und Bedrucken von Fasermaterialien zu finden, welche die oben charakterisierten Qualitäten in hohem Masse
besitzen. Die neuen Farbstoffe und Farbstoffmischungen sollten sich vor allem durch hohe
Fixierausbeuten und hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilitäten auszeichnen, und
ausserdem sollten die nicht auf der Faser fixierten Anteile leicht auswaschbar sein. Sie
sollten ferner Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten, beispielsweise Licht- und
Nassechtheiten, ergeben.

Es hat sich gezeigt, dass mit den weiter unten definierten neuen Farbstoffen und Farbstoffmischungen die gestellte Aufgabe weitgehend gelöst wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Farbstoffe der Formel (1)

$$D_2 - N = N$$

$$+ O_3 S$$

$$NR_1 R_2$$

$$N = N - D_1$$
(1),

#### worin

 $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander je Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeuten, und  $D_1$  und  $D_2$  unabhängig voneinander je für einen Rest der Formel (2)

$$(2)$$

### stehen, worin

 $(R_3)_{0-3}$  für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Carboxy, Nitro oder Sulfo steht und  $X_1$  einen Rest der Formel (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) oder (3f)

$$-SO_{2}-Z \qquad \qquad (3a), \\ -NH-CO-(CH_{2})_{m}-SO_{2}-Z \qquad \qquad (3b), \\ -CONH-(CH_{2})_{n}-SO_{2}-Z \qquad \qquad (3c), \\ -NH-CO-CH(Hal)-CH_{2}-Hal \qquad \qquad (3d), \\ -NH-CO-C(Hal)=CH_{2} \qquad \qquad (3e) oder \\ \hline \qquad \qquad -NH \qquad \qquad (3f), \\ \hline$$

#### bedeutet, worin

Y Halogen, T unabhängig die Bedeutung von Y hat, für einen nicht-faserreaktiven Substituenten oder für einen faserreaktiven Rest der Formel (4a), (4b), (4c), (4d) oder (4e)

$$-NH-(CH_2)_{2\cdot3}-SO_2-Z$$
 (4a),

$$-NH-(CH_2)_{2-3}-O-(CH_2)_{2-3}-SO_2-Z$$
 (4b),

$$-NH$$
 $SO_2$ 
Z
(4c),

steht, worin

Z Vinyl oder einen Rest -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-U bedeutet und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist, Z' für eine Gruppe -CH(Hal)-CH<sub>2</sub>-Hal oder -C(Hal)=CH<sub>2</sub> steht, m und n unabhängig voneinander die Zahl 2, 3 oder 4 sind, und Hal Halogen ist.

Als C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl kommen für R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, Isobutyl oder tert.-Butyl, insbesondere Methyl oder Ethyl, in Betracht.

Bevorzugt ist einer der Reste R<sub>1</sub> oder R<sub>2</sub> Wasserstoff und der andere Methyl oder Ethyl.

Besonders bevorzugt sind R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> Wasserstoff.

Als Halogen kommt für  $R_3$  z.B. Fluor, Chlor, Brom oder Jod, vorzugsweise Chlor oder Brom und insbesondere Chlor, in Betracht.

Als C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl kommt für R<sub>3</sub> z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, Isobutyl oder tert.-Butyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl und insbesondere Methyl, in Betracht.

Als C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy kommt für R<sub>3</sub> z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy oder tert.-Butoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy und insbesondere Methoxy, in Betracht.

T steht bevorzugt für einen nicht-faserreaktiven Substituenten oder für einen faserreaktiven Rest der Formel (4a), (4b), (4c), (4d) oder (4e).

Steht T für einen nicht-faserreaktiven Substituenten, so kann dieser z.B. Hydroxy;  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy; gegebenenfalls durch Hydroxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkylthio; Amino; ein- oder zweifach durch  $C_1$ - $C_8$ -Alkyl substituiertes Amino, wobei das Alkyl gegebenenfalls z.B. durch Sulfo, Sulfato, Hydroxy, Carboxy oder Phenyl, insbesondere durch Sulfo oder Hydroxy, weitersubstituiert ist und gegebenenfalls durch einen Rest -Ounterbrochen ist; Cyclohexylamino; Morpholino; N- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-N-phenylamino oder Phenylamino oder Naphthylamino, wobei das Phenyl oder Naphthyl gegebenenfalls z.B. durch  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, Carboxy, Sulfo oder Halogen substituiert ist, bedeuten.

Beispiele für geeignete nicht-faserreaktive Substituenten T sind Amino, Methylamino, Ethylamino, β-Hydroxyäthylamino, N-Methyl-N-β-Hydroxyethylamino, N-Ethyl-N-β-Hydroxyäthylamino, N,N-Di-β-Hydroxyäthylamino, β-Sulfoäthylamino, Cyclohexylamino, Morpholino, 2-, 3- oder 4-Chlorphenylamino, 2-, 3- oder 4-Methylphenylamino, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenylamino, 2-, 3- oder 4-Sulfophenylamino, Disulfophenylamino, 2-, 3- oder 4-Carboxyphenylamino, 1- oder 2-Naphthylamino, 1-Sulfo-2-naphthylamino, 4,8-Disulfo-2-naphthylamino, N-Äthyl-N-phenylamino, N-Methyl-N-phenylamino, Methoxy, Äthoxy, n- oder iso-Propoxy sowie Hydroxy.

Als nicht-faserreaktiver Rest hat T vorzugsweise die Bedeutung C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, gegebenenfalls durch Hydroxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, Hydroxy, Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfato oder Sulfo substituiertes N-Monooder N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Morpholino, gegebenenfalls im Phenylring durch Sulfo, Carboxy, Acetylamino, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenylamino oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-N-phenylamino, worin das Alkyl gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiert ist oder gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sulfogruppen substituiertes Naphthylamino.

Besonders bevorzugte nicht-faserreaktive Reste T sind Amino, N-Methylamino, N-Ethylamino, N- $\beta$ -Hydroxyethylamino, N-Methyl-N- $\beta$ -Hydroxyethylamino, N-Ethyl-N- $\beta$ -Hydroxyethylamino, N,N-Di- $\beta$ -Hydroxyethylamino,  $\beta$ -Sulfoäthylamino, Morpholino, 2-, 3- oder 4-Carboxyphenylamino, 2-, 3- oder 4-Sulfophenylamino oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-N-phenylamino.

Im Fall der faserreaktiven Reste T der Formeln (4a) und (4b) ist Z bevorzugt  $\beta$ -Chlorethyl. Im Fall der faserreaktiven Reste T der Formeln (4c) und (4d) ist Z bevorzugt Vinyl oder  $\beta$ -Sulfatoethyl.

Steht T für einen faserreaktiven Rest, so ist T vorzugsweise ein Rest der Formel (4c) oder (4d) und insbesondere der Formel (4c).

Hal in den faserreaktiven Resten der Formeln (3d), (3e) und (4e) steht bevorzugt für Chlor oder Brom, insbesondere Brom.

Y in dem faserreaktiven Rest der Formel (3f) ist z.B. Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise Fluor oder Chlor und insbesondere Chlor.

Als Abgangsgruppe U kommt z.B. -Cl, -Br, -F, -OSO<sub>3</sub>H, -SSO<sub>3</sub>H, -OCO-CH<sub>3</sub>, -OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -OCO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -OSO<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder -OSO<sub>2</sub>-N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)<sub>2</sub> in Betracht. Bevorzugt ist U eine Gruppe der Formel -Cl, -OSO<sub>3</sub>H, -SSO<sub>3</sub>H, -OCO-CH<sub>3</sub>, -OCO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder -OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, insbesondere -Cl oder -OSO<sub>3</sub>H und besonders bevorzugt -OSO<sub>3</sub>H.

Beispiele für geeignete Reste Z sind dementsprechend Vinyl,  $\beta$ -Brom- oder  $\beta$ -Chlorethyl,  $\beta$ -Acetoxyethyl,  $\beta$ -Benzoyloxyethyl,  $\beta$ -Phosphatoethyl,  $\beta$ -Sulfatoethyl und  $\beta$ -Thiosulfatoethyl. Z steht bevorzugt für Vinyl,  $\beta$ -Chlorethyl oder  $\beta$ -Sulfatoethyl.

Bevorzugt sind D<sub>1</sub> und D<sub>2</sub> unabhängig voneinander jeweils ein Rest der Formel (2a), (2b), (2c), (2d) oder (2e)

$$\frac{3}{4}$$
 SO<sub>2</sub>-Z<sub>1</sub> (2a), (R<sub>3a</sub>)<sub>0-2</sub>

$$(SO_3H)_{0-1}$$
  
 $SO_2$ - $Z_2$  (2b),

$$(SO_3H)_{0-1}$$
  
 $\frac{3}{4}$  NH-CO- $(CH_2)_m$ -SO<sub>2</sub>-Z<sub>3</sub> (2c),

$$(SO_3H)_{0-1}$$
  
 $\frac{3}{4}CO-NH-(CH_2)_n-SO_2-Z_4$  (2d) oder

vorzugsweise der Formel (2a) oder (2e), worin

 $(R_{3a})_{0.2}$  für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy oder Sulfo, insbesondere Methyl, Methoxy oder Sulfo, steht,

 $X_{1a}$  für  $\alpha,\beta$ -Dibrompropionylamino oder  $\alpha$ -Bromacryloylamino,

m die Zahl 2 oder 3, insbesondere 3,

n die Zahl 2 oder 3, insbesondere 2, und

 $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  und  $Z_4$  unabhängig voneinander Vinyl,  $\beta$ -Chlorethyl oder  $\beta$ -Sulfatoethyl bedeuten.

 $Z_1$  und  $Z_2$  sind bevorzugt unabhängig voneinander Vinyl oder  $\beta$ -Sulfatoethyl.

 $Z_3$  ist bevorzugt  $\beta$ -Chlorethyl oder  $\beta$ -Sulfatoethyl, insbesondere  $\beta$ -Chlorethyl.

 $Z_4$  ist bevorzugt  $\beta$ -Chlorethyl oder  $\beta$ -Sulfatoethyl, insbesondere  $\beta$ -Sulfatoethyl.

Bevorzugt sind Farbstoffe der Formel (1), worin

D<sub>1</sub> und D<sub>2</sub> unabhängig voneinander jeweils ein Rest der Formel (2a), (2b), (2c), (2d) oder (2e), vorzugsweise der Formel (2a) oder (2e), und R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> Wasserstoff bedeuten.

Die Reste D<sub>1</sub> und D<sub>2</sub> in den Farbstoffen der Formel (1) sind identisch oder nicht identisch.

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung der Farbstoffe der Formel (1), dadurch gekennzeichnet, dass man

(i) etwa 1 Moläquivalent eines Amins der Formel (5a)

$$D_1-NH_2 \tag{5a}$$

in üblicher Weise diazotiert und mit etwa 1 Moläquivalent einer Verbindung der Formel (6)

zur Verbindung der Formel (7a)

HO<sub>3</sub>S
$$NR_1R_2$$

$$N=N-D_1$$
(7a)

umsetzt; und

(ii) etwa 1 Moläquivalent eines Amins der Formel (5b)

$$D_2-NH_2 \tag{5b}$$

in üblicher Weise diazotiert und mit etwa 1 Moläquivalent der gemäss (i) erhaltenen Verbindung der Formel (7a) zur Verbindung der Formel (1) umsetzt, worin für D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> jeweils die zuvor genannten Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Die Diazotierung der Amine der Formeln (5a) und (5b) erfolgt in an sich bekannter Weise, z.B. mit einem Nitrit, z.B. mit einem Alkalimetallnitrit wie Natriumnitrit, in einem mineralsauren Medium, z.B. in einem salzsauren Medium, bei Temperaturen von beispielsweise -5 bis 40°C und vorzugsweise bei 0 bis 20°C.

Die Kupplung auf die Kupplungskomponenten der Formeln (6) und (7a) erfolgt in an sich bekannter Weise, bei sauren, neutralen bis schwach alkalischen pH-Werten, z.B. einem pH-Wert von 0 bis 8 und Temperaturen von beispielsweise -5 bis 40°C, vorzugsweise 0 bis 30°C.

Dabei findet die erste Kupplung -(i)- in einem sauren Medium, z.B. einem pH-Wert von 0 bis 4, und die zweite Kupplung -(ii)- bei erhöhten pH-Werten, in einem schwach sauren, neutralen oder schwach alkalischen Medium, z.B. einem pH-Wert von 4 bis 8, statt.

Verfährt man wie zuvor beschrieben, verwendet jedoch in den Verfahrensschritten (i) und (ii) anstelle von jeweils etwa 1 Moläquivalent eines Amins der Formeln (5a) und (5b) jeweils etwa 1 Moläquivalent einer Mischung von mindestens zwei, vorzugsweise zwei, nicht identischen Aminen, z.B. einer 1:1 molaren Mischung der Verbindungen der Formeln (5a) und (5b), so erhält man zunächst, gemäss (i), eine Mischung der Verbindungen der Formeln (7a) und (7b)

HO<sub>3</sub>S 
$$NR_1R_2$$
  $N=N-D_1$  (7a) und

$$HO_3S \longrightarrow NR_1R_2$$

$$N=N-D_2$$
(7b)

und bei weiterer Umsetzung der Mischung der Verbindungen der Formeln (7a) und (7b), gemäss (ii), eine Mischung von Farbstoffen der Formeln (1a), (1b), (1c) und (1d)

$$D_2 - N = N$$

$$+ O_3 S$$

$$NR_1 R_2$$

$$N = N - D_1$$
(1a),

$$\begin{array}{c} D_1 - N = N \\ \\ HO_3 S \end{array} \begin{array}{c} OH \\ \\ NR_1 R_2 \\ \\ N = N - D_2 \end{array} \tag{1b},$$

$$D_1 - N = N$$
 (1c) und  $HO_3S$   $NR_1R_2$   $N = N - D_1$ 

$$\begin{array}{c} D_2-N=N \\ \\ +D_3S \end{array} \begin{array}{c} OH \\ \\ NR_1R_2 \\ \\ N=N-D_2 \end{array} \tag{1d}.$$

Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellen somit Farbstoffmischungen dar, die mindestens einen Farbstoff der Formeln (1a) und (1b) zusammen mit mindestens

einem Farbstoff der Formeln (1c) und (1d), insbesondere jeweils einen Farbstoff der Formeln (1a), (1b), (1c) und (1d), enthalten, worin für  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $R_1$  und  $R_2$  jeweils die zuvor genannten Bedeutungen und Bevorzugungen gelten und  $D_1$  und  $D_2$  nicht identisch sind.

In den erfindungsgemässen Farbstoffmischungen bedeuten vorzugsweise D<sub>1</sub> einen Rest der Formel (2a\*)

und D<sub>2</sub> einen Rest der Formel (2a\*\*)

$$R_{3b}$$
  $SO_2$ - $Z_{1b}$   $(2a^{**}),$ 

worin

 $R_{3\text{b}}$  und  $R_{3\text{c}}$  unabhängig voneinander je Wasserstoff, Methyl oder Methoxy, insbesondere Wasserstoff, und

 $Z_{1a}$  und  $Z_{1b}$  unabhängig voneinander je Vinyl oder  $\beta$ -Sulfatoethyl, insbesondere  $\beta$ -Sulfatoethyl, sind, und

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> Wasserstoff.

Das Verhältnis der Farbstoffe der Formeln (1a), (1b), (1c) und (1d) in der Mischung kann in weiten Bereichen varieren und hängt dabei vom Verhältnis der jeweils gemäss (i) und (ii) eingesetzten Amine D<sub>1</sub>-NH<sub>2</sub> und D<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> ab.

Die obigen Farbstoffmischungen enthalten z.B. 5 bis 95 Gew.%, insbesondere 10 bis 90 Gew.% und vorzugsweise 20 bis 80 Gew.% eines Farbstoffs der Formel (1a) und/oder (1b),

bezogen auf die Gesamtmenge der Farbstoffe der Formeln (1a), (1b), (1c) und (1d) in der Mischung.

Die Verbindungen der Formeln (5a), (5b) und (6) sind bekannt oder können in an sich bekannter Weise erhalten werden.

Einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellen weiterhin Farbstoffmischungen dar, die mindestens einen Farbstoff der Formel (1) zusammen mit mindestens einem Farbstoff der Formel (8)

$$(HO_3S)_r$$

$$N=N$$

$$HO_3S$$

$$SO_3H$$

$$X_3$$

$$(8),$$

enthalten, worin

r und s unabhängig voneinander je die Zahl 0 oder 1 und

 $X_2$  und  $X_3$  unabhāngig voneinander je einen Rest der Formel (3a), (3b), (3c) oder (3d)

$$-SO_2-Z \eqno(3a), \\ -CONH-(CH_2)_n-SO_2-Z \eqno(3b), \\ -NH-CO-CH(Hal)-CH_2-Hal \eqno(3c) oder \\ -NH-CO-C(Hal)=CH_2 \eqno(3d)$$

bedeuten, und

n die Zahl 2, 3 oder 4 ist,

Hal Halogen und

Z Vinyl oder einen Rest -CH2-CH2-U bedeutet und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist.

Für n, Hal und U gelten jeweils die zuvor genannten Bedeutungen und Bevorzugungen.

Die Reaktivfarbstoffe der Formel (1) und (8) enthalten Sulfogruppen, welche jeweils entweder in Form der freien Sulfosäure oder vorzugsweise als deren Salz, z.B. als

Natrium-, Lithium-, Kalium-, Ammoniumsalz oder als Salz eines organischen Amins, z.B. als Triethanolammoniumsalz, vorliegen.

Die Reaktivfarbstoffe der Formeln (1) und (8) und somit auch die Farbstoffgemische können weitere Zusätze, z.B. Kochsalz oder Dextrin, enthalten.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen anstelle des Farbstoffs der Formel (1) die zuvor genannten Mischungen aus mindestens einem Farbstoff der Formeln (1a) und (1b) zusammen mit mindestens einer Farbstoff der Formeln (1c) und (1d), insbesondere jeweils eine Verbindung der Formeln (1a), (1b), (1c) und (1d), wobei für die Reste D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> in den Verbindungen der Formeln (1a), (1b), (1c) und (1d) die zuvor genannten Bedeutungen und Bevorzugungen gelten

Der Farbstoff der Formel (8) in der erfindungsgemässen Farbstoffmischung ist vorzugsweise ein Farbstoff der Formel (8a), (8b) oder (8c)

$$\begin{array}{c|c}
OH & NH_2 \\
N=N & N=N \\
HO_3S & SO_3H & X_{3a}
\end{array}$$
(8a),

$$HO_3S$$
 $N=N$ 
 $HO_3S$ 
 $SO_3H$ 
 $N=N$ 
 $N=N$ 

$$HO_3S$$
  $OH$   $NH_2$   $SO_3H$   $N=N$   $HO_3S$   $SO_3H$   $N=N$   $N=$ 

insbesondere der Formel (8a), worin einer der Substituenten  $G_1$  und  $G_2$  Amino und der andere Hydroxy bedeutet,  $X_{2a}$ ,  $X_{3a}$  und  $X_{3b}$  unabhängig voneinander  $\beta$ -Sulfatoethylsulfonyl oder Vinylsulfonyl und

- 13 -

 $X_{2b},\,X_{2c}$  und  $X_{3c}$  unabhängig voneinander  $\alpha,\beta$ -Dibrompropionylamino oder  $\alpha$ -Bromacryloylamino sind.

Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen jeweils eine Verbindung der Formeln (1a), (1b), (1c) und (1d) zusammen mit einem Farbstoff der Formel (8a).

Der Farbstoff der Formel (1) bzw. die Farbstoffe der Formeln (1a), (1b), (1c) und (1d) liegen in dem erfindungsgemässen Farbstoffgemisch zu dem Farbstoff der Formel (8) z.B. im Gewichtsverhältnis von 1:99 bis 99:1, vorzugsweise 5:95 bis 95:5 und besonders bevorzugt 10:90 bis 90:10, vor.

Die erfindungsgemässen Farbstoffgemische können z.B. durch Mischung der Einzelfarbstoffe hergestellt werden. Dieser Mischprozess erfolgt z.B. in geeigneten Mühlen, z.B. Kugel- oder Stiftmühlen, sowie in Knetern oder Mixem.

Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen können neben den oben genannten Reaktivfarbstoffen weitere Farbstoffe, insbesondere weitere Reaktivfarbstoffe zur Nuancierung, enthalten.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe und Farbstoffmischungen sind faserreaktiv, d.h. sie vermögen mit den Hydroxylgruppen der Cellulose oder mit den reaktiven Zentren von natürlichen und synthetischen Polyamiden unter Bildung kovalenter chemischer Bindungen zu reagieren.

Die erfindungsgemässen Reaktivfarbstoffe sowie die erfindungsgemässen Mischungen von Reaktivfarbstoffen eignen sich zum Färben und Bedrucken der verschiedensten Materialien, insbesondere hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen Fasermaterialien. Beispiele sind Seide, Leder, Wolle, Polyamidfasern und Polyurethane sowie insbesondere cellulosehaltige Fasermaterialien aller Art. Solche Fasermaterialien sind beispielsweise die natürliche Cellulosefaser, wie Baumwolle, Leinen und Hanf, sowie Zellstoff und regenerierte Cellulose. Die erfindungsgemässen Farbstoffe und Farbstoffmischungen sind auch zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen Fasern geeignet, die in Mischgeweben

enthalten sind, z.B. von Gemischen aus Baumwolle mit Polyesterfasern oder Polyamidfasern.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe und Farbstoffmischungen lassen sich auf verschiedene Weise auf das Fasermaterial applizieren und auf der Faser fixieren, insbesondere in Form von wässrigen Farbstofflösungen und -druckpasten. Sie eignen sich sowohl für das Ausziehverfahren als auch zum Färben nach dem Foulardverfahren, können bei niedrigen Färbetemperaturen eingesetzt werden und erfordern bei Pad-Steam-Verfahren nur kurze Dämpfzeiten. Die Fixiergrade sind hoch, und die nicht fixierten Anteile können leicht ausgewaschen werden, wobei die Differenz zwischen Ausziehgrad und Fixiergrad bemerkenswert klein, d.h. der Seifverlust sehr gering ist. Die erfindungsgemässen Farbstoffe und Farbstoffmischungen eignen sich auch zum Druck, vor allem auf Baumwolle, ebenso aber auch zum Bedrucken von stickstoffhaltigen Fasern, z.B. von Wolle, Seide oder Wolle enthaltenden Mischgeweben.

Die mit den erfindungsgemässen Farbstoffen und Farbstoffmischungen hergestellten Färbungen und Drucke auf Cellulosefasermaterialien besitzen eine hohe Farbstärke und eine hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität, sowohl in saurem als auch in alkalischem Bereich, weiterhin eine gute Lichtechtheit und sehr gute Nassechtheitseigenschaften, wie Wasch-, Wasser-, Seewasser-, Überfärbe- und Schweissechtheiten, sowie eine gute Plissierechtheit, Bügelechtheit, Reibechtheit und insbesondere Chlorechtheit.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile, und Prozentangaben beziehen sich auf Gew.-%, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

Beispiel 1: 28,1 Teile eines Amins der Formel D<sub>10</sub>-NH<sub>2</sub>, worin D<sub>10</sub> einen Rest der Formel

bedeutet, werden in 200 Teile Wasser eingetragen und gut verrührt. Bei ca. 10 bis 20°C gibt man zu der erhaltenen Suspension 17 Teile konz. Salzsäure, kühlt auf 0 bis 5°C und tropft langsam 6,9 Teile Natriumnitrit, gelöst in 25 Teilen Wasser, zu. Nachdem die Umsetzung

des Amins zur entsprechenden Diazoverbindung komplett ist, wird das überschüssige Nitrit durch Zugabe von Sulfaminsäure zerstört.

Beispiel 2: 36,2 Teile eines Amins der Formel D<sub>11</sub>-NH<sub>2</sub>, worin D<sub>11</sub> einen Rest der Formel

bedeutet, werden in 400 Teile Wasser eingetragen und gut verrührt. Bei ca. 10 bis 20°C gibt man zu der erhaltenen Suspension 29 Teile konz. Salzsäure, kühlt auf 0 bis 5°C und tropft langsam 6,2 Teile Natriumnitrit, gelöst in 22,5 Teilen Wasser, zu. Nachdem die Umsetzung des Amins zur entsprechenden Diazoverbindung komplett ist, wird das überschüssige Nitrit durch Zugabe von Sulfaminsäure zerstört.

<u>Beispiele 3 bis 17</u>: Analog der in den Beispielen 1 oder 2 beschriebenen Vorgehensweise lassen sich die Diazoverbindungen der in Tabelle 1 genannten Amine herstellen, wenn man anstelle der in den Beispielen 1 oder 2 genannten Amine der Formel D<sub>10</sub>-NH<sub>2</sub> oder D<sub>11</sub>-NH<sub>2</sub> eine äquimolare Menge der in der Tabelle 1 genannten Amine der Formel D<sub>xy</sub>-NH<sub>2</sub> verwendet.

### Tabelle 1:

Bsp.	Amin D <sub>xy</sub> -NH <sub>2</sub>	$D_{xy}$
3	D <sub>12</sub> -NH <sub>2</sub>	$D_{12} = SO_2-CH_2-CH_2-OSO_3H$
4	D <sub>13</sub> -NH <sub>2</sub>	$D_{13} = SO_2 - CH_2 - CH_2 - OSO_3H$

$$D_{14} = \begin{array}{c} HO_{3}S & O & Br & Br \\ & || & | & | \\ & -HN-C-CH-CH_{2} \end{array}$$

$$D_{15} = -CONH-(CH_2)_2-SO_2-(CH_2)_2-CI$$

$$D_{16} = CONH-(CH_2)_2-SO_2-(CH_2)_2-CI$$

$$D_{18} = \frac{HO_3S}{CONH-(CH_2)_2-SO_2-(CH_2)_2-OSO_3H}$$

$$D_{20} =$$

$$SO_2 - CH_2 - CH_2 - OSO_3H$$

$$D_{21} = \begin{array}{c} OCH_3 \\ SO_2 - CH_2 - CH_2 - OSO_3H \\ CH_3 \end{array}$$

$$D_{22} = OCH_3$$
 $SO_2$ - $CH_2$ - $CH_2$ - $OSO_3$ H
 $OCH_3$ 

$$D_{23} = SO_3H$$

$$SO_2-CH_2-CH_2-OSO_3H$$

$$D_{24} = SO_3H$$

$$SO_2-CH_2-CH_2-OSO_3H$$

$$\mathsf{D}_{25} = \begin{array}{c} \mathsf{SO}_2\text{-}\mathsf{CH}_2\text{-}\mathsf{CH}_2\text{-}\mathsf{OSO}_3\mathsf{H} \\ \\ \mathsf{D}_{25} = \\ \end{array}$$

$$D_{26} = SO_2 - CH_2 - CH_2 - OSO_3H$$

$$D_{27} = \frac{HO_3S}{NHCO-(CH_2)_3-SO_2-(CH_2)_2-CH_2}$$

$$D_{28} = \frac{HO_3S}{NHCO-(CH_2)_3-SO_2-(CH_2)_2-CI}$$

$$D_{29} = HO_3S$$
 $CH_2-CH_2-OH$ 
 $N-CH_2-CH_3$ 
 $N$ 
 $N$ 
 $CI$ 

$$D_{30} = \begin{array}{c} HO_3S \\ CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \\ N - CH_2\text{-}CH_3 \\ N \end{array}$$

$$D_{31} = \begin{array}{c} HO_3S \\ CH_2\text{-}CH_2\text{-}SO_3H \\ NH \\ N \\ CI \end{array}$$

$$D_{32} = \begin{array}{c} HO_3S \\ \hline \\ HN \\ \hline \\ CI \end{array}$$

$$D_{33} = \begin{array}{c} \text{HO}_3S & \text{OSO}_3H \\ \text{(CH}_2)_2 \\ \text{SO}_2 \\ \text{N} \end{array}$$

25 
$$D_{34}$$
-NH<sub>2</sub>  $D_{34} =$   $D_{34} =$   $D_{34}$ -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OSO<sub>3</sub>H

Beispiel 26: Zur gemäss Beispiel 1 erhaltenen sauren Suspension der Diazoverbindung wird eine Lösung von 21,5 Teilen 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure in 250 Teilen Wasser (pH 7) bei 0 bis 5°C zugetropft. Man lässt anschliessend auf Raumtemperatur erwärmen und rührt ca. 5 h bis zur vollständigen Kupplung (1. Kupplung). Danach wird das Reaktionsgemisch auf 5 bis 10°C gekühlt, der pH-Wert mit einer wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung auf ca. 4,5 erhöht und die gemäss Beispiel 2 erhaltene Suspension der Diazoverbindung langsam zugetropft, wobei der pH-Wert während des Zutropfens durch Zugabe einer wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung bei ca. 4,5 und die Temperatur bei ca. 5°C gehalten wird. Nach dem Zutropfen wird der pH-Wert auf 6 gestellt (2. Kupplung). Nach beendeter Kupplung wird die Farbstofflösung dialytisch von Salz befreit und im Vakuum eingedampft. Man erhält eine Verbindung, die in Form der freien Säure der Formel (101)

entspricht, welche Cellulose in scharlachrotem Farbton mit guten Allgemeinechtheiten färbt.

<u>Beispiele 27</u>: Verfährt man analog der in Beispiel 26 beschriebenen Vorgehensweise, verwendet jedoch für die zweite Kupplung anstelle des diazotierten Amins gemäss Beispiel 2 eine äquimolare Menge des diazotierten Amins gemäss Beispiel 1, so erhält man eine Verbindung, die in Form der freien Säure der Formel (102)

$$HO_3SO-CH_2-CH_2-O_2S$$
 $HO_3S$ 
 $N=N$ 
 $N=N$ 
 $NH_2$ 
 $N=N$ 
 $N$ 

entspricht, welche Cellulose in scharlachrotem Farbton mit guten Allgemeinechtheiten färbt.

Beispiele 28 bis 86: Analog der in den Beispielen 26 oder 27 beschriebenen Vorgehensweise lassen sich aus den in den Beispielen 1 bis 25 beschriebenen Diazoverbindungen die Farbstoffe der folgenden allgemeinen Formel

$$D^2_{xy} - N = N$$
 $HO_3S$ 
 $NH_2$ 
 $N = N - D^1_{xy}$ 

herstellen, worin D<sup>1</sup><sub>xy</sub> und D<sup>2</sup><sub>xy</sub> jeweils den in Tabelle 2 aufgeführten Resten entsprechen und diesen Resten die in Tabelle 1 genannten Bedeutungen zukommen. Die Farbstoffe färben Cellulose in den in Tabelle 2 angegebenen Farbtönen mit guten Allgemeinechtheiten.

Tabelle 2:

Bsp.	$D^1_{xy}$	$D^2_{xy}$	Farbton
	1. Kupplung	2. Kupplung	
28	D <sub>11</sub>	D <sub>11</sub>	scharlachrot
29	D <sub>12</sub>	D <sub>12</sub>	scharlachrot
30	D <sub>13</sub>	D <sub>13</sub>	scharlachrot
31	D <sub>14</sub>	D <sub>14</sub>	scharlachrot
32	D <sub>15</sub>	D <sub>15</sub>	scharlachrot

<b>3</b> 3	D <sub>16</sub>	D <sub>16</sub>	scharlachrot
34	D <sub>17</sub>	D <sub>17</sub>	scharlachrot
35	D <sub>18</sub>	D <sub>18</sub>	scharlachrot
36	D <sub>19</sub>	D <sub>19</sub>	scharlachrot
37	D <sub>20</sub>	D <sub>20</sub>	scharlachrot
38	D <sub>21</sub>	D <sub>21</sub>	scharlachrot
39	$D_{22}$	$D_{22}$	scharlachrot
40	D <sub>23</sub>	$D_{23}$	scharlachrot
41	D <sub>24</sub>	D <sub>24</sub>	scharlachrot
42	D <sub>25</sub>	$D_{25}$	scharlachrot
43	D <sub>26</sub>	D <sub>26</sub>	scharlachrot
44	D <sub>10</sub>	D <sub>12</sub>	scharlachrot
45	D <sub>12</sub>	$D_{10}$	scharlachrot
46	D <sub>10</sub>	D <sub>13</sub>	scharlachrot
47	D <sub>13</sub>	D <sub>10</sub>	scharlachrot
48	D <sub>10</sub>	D <sub>20</sub>	scharlachrot
49	D <sub>13</sub>	D <sub>21</sub>	scharlachrot
50	$D_{21}$	D <sub>13</sub>	scharlachrot
51	D <sub>10</sub>	D <sub>14</sub>	scharlachrot
52	D <sub>10</sub>	D <sub>15</sub>	scharlachrot
53	D <sub>10</sub>	D <sub>16</sub>	scharlachrot
54	D <sub>10</sub>	D <sub>17</sub>	scharlachrot
55	D <sub>10</sub>	D <sub>18</sub>	scharlachrot
56	D <sub>10</sub>	D <sub>19</sub>	scharlachrot
57	D <sub>10</sub>	D <sub>21</sub>	scharlachrot
58	D <sub>10</sub>	D <sub>22</sub>	scharlachrot
59	D <sub>10</sub>	D <sub>23</sub>	scharlachrot
60	D <sub>10</sub>	D <sub>24</sub>	scharlachrot
61	D <sub>10</sub>	D <sub>25</sub>	scharlachrot
62	D <sub>10</sub>	D <sub>26</sub>	scharlachrot
63	D <sub>13</sub>	D <sub>20</sub>	scharlachrot
64	D <sub>13</sub>	D <sub>22</sub>	scharlachrot
65	D <sub>14</sub>	D <sub>11</sub>	scharlachrot
66	D <sub>29</sub>	D <sub>32</sub>	scharlachrot

67	D <sub>29</sub>	D <sub>30</sub>	scharlachrot
68	$D_{29}$	D <sub>10</sub>	scharlachrot
69	D <sub>29</sub>	D <sub>31</sub>	scharlachrot
70	D <sub>33</sub>	D <sub>33</sub>	scharlachrot
71	D <sub>28</sub>	D <sub>28</sub>	scharlachrot
72	D <sub>28</sub>	D <sub>27</sub>	scharlachrot
73	D <sub>10</sub>	D <sub>29</sub>	scharlachrot
74	D <sub>10</sub>	D <sub>31</sub>	scharlachrot
75	D <sub>11</sub>	D <sub>31</sub>	scharlachrot
76	D <sub>31</sub> .	D <sub>11</sub>	scharlachrot
77	D <sub>33</sub>	D <sub>11</sub>	scharlachrot
78	D <sub>34</sub>	D <sub>34</sub>	scharlachrot
79	D <sub>21</sub>	D <sub>34</sub>	scharlachrot
80	D <sub>34</sub>	D <sub>21</sub>	scharlachrot
81	D <sub>34</sub>	D <sub>10</sub>	scharlachrot
82	D <sub>10</sub>	D <sub>34</sub>	scharlachrot
83	D <sub>31</sub>	D <sub>31</sub>	scharlachrot
84	$D_{10}$	D <sub>33</sub>	scharlachrot
85	D <sub>13</sub>	D <sub>32</sub>	scharlachrot
86	D <sub>19</sub>	$D_{21}$	scharlachrot

Beispiel 87: Eine Mischung aus 14,1 Teilen eines Amins der Formel D<sub>10</sub>-NH<sub>2</sub> und 18,1 Teilen eines Amins der Formel D<sub>13</sub>-NH<sub>2</sub>, worin D<sub>10</sub> und D<sub>13</sub> jeweils die in Beispiel 1 und Tabelle 1 angegebenen Bedeutungen haben, werden in 200 Teile Wasser eingetragen und gut verrührt. Bei ca. 10 bis 20°C gibt man zu der erhaltenen Suspension 17 Teile konz. Salzsäure, kühlt auf 0 bis 5°C und tropft langsam 6,9 Teile Natriumnitrit, gelöst in 25 Teilen Wasser, zu. Nachdem die Umsetzung der Amine zu den entsprechenden Diazoverbindungen komplett ist, wird das überschüssige Nitrit durch Zugabe von Sulfaminsäure zerstört.

<u>Beispiel 88</u>: Zur gemäss Beispiel 87 erhaltenen sauren Suspension der Diazoverbindungen wird eine Lösung von 21,5 Teilen 2-Amino-5-naphthol-7-sulfonsäure in 250 Teilen Wasser (pH 7) bei 0 bis 5°C zugetropft. Man lässt anschliessend auf Raumtemperatur erwärmen und rührt ca. 5 h bis zur vollständigen Kupplung. Danach wird das Reaktionsgemisch auf 5 bis

10°C gekühlt, der pH-Wert mit einer wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung auf ca. 4,5 erhöht und abermals die gemäss Beispiel 87 erhaltene Suspension der Diazoverbindungen langsam zugetropft, wobei der pH-Wert während des Zutropfens durch Zugabe einer wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung bei ca. 4,5 und die Temperatur bei ca. 5°C gehalten wird. Nach dem Zutropfen wird der pH-Wert auf 6 gestellt. Nach beendeter Kupplung wird die Farbstofflösung dialytisch von Salz befreit und im Vakuum eingedampft. Man erhält eine Mischung von Verbindungen, die in Form der freien Säure den Formeln (103), (104), (105)

$$HO_3SO-CH_2-CH_2-O_2S$$
  $N=N$   $N$   $N=N$   $N=N$   $N=N$   $N=N$   $N=N$   $N=N$   $N=N$   $N=N$   $N=N$   $N=N$ 

$$HO_3SO-CH_2-CH_2-O_2S$$
 $OH$ 
 $HO_3SO-CH_2-CH_2-O_2S$ 
 $N=N$ 
 $N=N$ 

$$HO_3SO-CH_2-CH_2-O_2S$$
 $OH$ 
 $HO_3SO-CH_2-CH_2-O_2S$ 
 $N=N$ 
 $N=N$ 

und (102) entsprechen, welche Cellulose in scharlachrotem Farbton mit guten Allgemeinechtheiten färben.

Beispiele 89 bis 123: Analog der in Beispiel 87 beschriebenen Vorgehensweise lassen sich aus den 1:1 molaren Mischungen aus jeweils zwei verschiedenen Aminen der Formeln D¹<sub>xy</sub>-NH<sub>2</sub> und D²<sub>xy</sub>-NH<sub>2</sub> die entsprechenden Diazoverbindungen herstellen und aus diesen Diazoverbindungen analog der in Beispiel 88 beschriebenen Vorgehensweise Mischungen von Farbstoffen der folgenden allgemeinen Formeln

$$D_{xy}^{1} - N = N$$
 $HO_{3}S$ 
 $NH_{2}$ 
 $N = N - D_{xy}^{2}$ 

$$D_{xy}^1 - N = N$$
 $HO_3S$ 
 $NH_2$ 
 $N = N - D_{xy}^1$ 

$$D^2_{xy} - N = N$$
 $HO_3S$ 
 $NH_2$ 
 $N = N - D^2_{xy}$ 

erhalten, worin D¹xy und D²xy jeweils den in Tabelle 3 aufgeführten Resten entsprechen und diesen Resten die in Tabelle 1 genannten Bedeutungen zukommen. Die Farbstoffe färben Cellulose in den in Tabelle 3 angegebenen Farbtönen mit guten Allgemeinechtheiten.

Tabelle 3:

Bsp.	D <sup>1</sup> <sub>xy</sub>	D <sup>2</sup> <sub>xy</sub>	Farbton
89	D <sub>10</sub>	D <sub>12</sub>	scharlachrot
90	D <sub>10</sub>	D <sub>14</sub>	scharlachrot
91	D <sub>10</sub>	D <sub>15</sub>	scharlachrot
92	D <sub>10</sub>	D <sub>16</sub>	scharlachrot
93	D <sub>10</sub>	D <sub>17</sub>	scharlachrot
94	D <sub>10</sub>	D <sub>18</sub>	scharlachrot
95	D <sub>10</sub>	D <sub>19</sub>	scharlachrot
96	D <sub>10</sub>	D <sub>20</sub>	scharlachrot
97	D <sub>10</sub>	D <sub>21</sub>	scharlachrot
98	D <sub>10</sub>	D <sub>22</sub>	scharlachrot
99	D <sub>10</sub>	D <sub>23</sub>	scharlachrot
100	D <sub>10</sub>	D <sub>24</sub>	scharlachrot
101	D <sub>10</sub>	D <sub>25</sub>	scharlachrot
102	D <sub>10</sub>	$D_{26}$	scharlachrot
103	D <sub>11</sub>	D <sub>12</sub>	scharlachrot
104	D <sub>11</sub>	D <sub>13</sub>	scharlachrot
105	D <sub>11</sub>	D <sub>14</sub>	scharlachrot
106	D <sub>11</sub>	D <sub>19</sub>	scharlachrot
107	D <sub>11</sub>	D <sub>20</sub>	scharlachrot
108	D <sub>12</sub>	D <sub>13</sub>	scharlachrot
109	D <sub>12</sub>	D <sub>23</sub>	scharlachrot
110	D <sub>13</sub>	D <sub>14</sub>	scharlachrot
111	D <sub>13</sub>	D <sub>19</sub>	scharlachrot
112	D <sub>13</sub>	D <sub>20</sub>	scharlachrot
113	D <sub>13</sub>	D <sub>21</sub>	scharlachrot
114	D <sub>13</sub>	D <sub>22</sub>	scharlachrot
115	D <sub>14</sub>	D <sub>17</sub>	scharlachrot
116	D <sub>14</sub>	D <sub>18</sub>	scharlachrot
117	D <sub>14</sub>	D <sub>19</sub>	scharlachrot
			<del>-</del>

118	D <sub>14</sub>	D <sub>20</sub>	scharlachrot
119	D <sub>14</sub>	D <sub>21</sub>	scharlachrot
120	D <sub>14</sub>	D <sub>23</sub>	scharlachrot
121	D <sub>14</sub>	D <sub>24</sub>	scharlachrot
122	D <sub>17</sub>	D <sub>19</sub>	scharlachrot
123	D <sub>18</sub>	D <sub>19</sub>	scharlachrot

<u>Färbebeispiel 124</u>: In ein Färbebad, welches 0,75 Teile der Farbstoffmischung gemäss Beispiel 88, 0,75 Teile des Farbstoffs der Formel (106)

$$HO_3SO-CH_2CH_2-O_2S$$
 $SO_3H$ 
 $NH_2$ 
 $NH_2$ 
 $NH_2$ 
 $NH_2$ 
 $SO_3H$ 
 $NH_2$ 
 $SO_3H$ 
 $NH_2$ 
 $SO_3H$ 
 $NH_2$ 
 $SO_3H$ 
 $NH_2$ 
 $SO_3H$ 
 $NH_2$ 

und 3,5 Teile des Farbstoffs der Formel (107)

$$HO_3SO-CH_2CH_2-O_2S$$
  $N=N$   $N=N$   $N=N$   $SO_2-CH_2CH_2-OSO_3H$  (107)

und 30 Teile Natriumchlorid in 1000 Teilen Wasser enthält, geht man bei einer Temperatur von 30°C mit 100 Teilen eines Baumwollgewebes ein. Die Temperatur des Färbebades wird innerhalb von 30 Minuten auf 90°C erhöht und weitere 45 Minuten gehalten. Anschliessend wird die Temperatur innerhalb von ca. 15 Minuten auf 70°C gesenkt, es werden 15 Teile kalziniertes Soda zugegeben, und die Temperatur des Färbebades wird weitere 45 Minuten bei 70°C gehalten. Danach wird das gefärbte Gewebe in üblicher Weise gespült und getrocknet. Man erhält ein schwarz gefärbtes Baumwollgewebe mit guten Allgemeinechtheiten.

<u>Färbevorschrift I</u>: 2 Teile des gemäss Beispiel 26 erhaltenen Farbstoffes werden in 400 Teilen Wasser gelöst; dazu gibt man 1500 Teile einer Lösung, die pro Liter 53 g

Natriumchlorid enthält. In dieses Färbebad geht man bei 40°C mit 100 Teilen Baumwollgewebe ein. Nach 45 Minuten werden 100 Teile einer Lösung, die pro Liter 16 g Natriumhydroxyd und 20 g kalziniertes Soda enthält, zugegeben. Die Temperatur des Färbebades wird weitere 45 Minuten bei 40°C gehalten. Danach wird die gefärbte Ware gespült, während einer Viertelstunde mit einem nichtionogenen Waschmittel kochend geseift, nochmals gespült und getrocknet.

Färbevorschrift II: 2 Teile des gemäss Beispiel 26 erhaltenen Reaktivfarbstoffs werden in 400 Teilen Wasser gelöst; dazu gibt man 1500 Teile einer Lösung die pro Liter 53 g Natriumchlorid enthält. In dieses Färbebad geht man bei 35°C mit 100 Teilen eines Baumwollgewebes ein. Nach 20 Minuten werden 100 Teile einer Lösung, die pro Liter 16 g Natriumhydroxyd und 20 g kalziniertes Soda enthält, zugegeben. Die Temperatur des Färbebades wird weitere 15 Minuten bei 35°C gehalten. Danach wird die Temperatur innerhalb von 20 Minuten auf 60°C erhöht. Die Temperatur wird weitere 35 Minuten bei 60°C gehalten. Danach wird gespült, während einer Viertelstunde mit einem nichtionogenen Waschmittel kochend geseift, nochmals gespült und getrocknet.

Färbevorschrift III: 8 Teile des gemäss Beispiel 26 erhaltenen Reaktivfarbstoffs werden in 400 Teilen Wasser gelöst; dazu gibt man 1400 Teile einer Lösung, die pro Liter 100 g Natriumsulfat enthält. In dieses Färbebad geht man bei 25°C mit 100 Teilen eines Baumwollgewebes ein. Nach 10 Minuten werden 200 Teile einer Lösung, die pro Liter 150 g Trinatriumphosphat enthält, zugegeben. Danach wird die Temperatur des Färbebades innerhalb von 10 Minuten auf 60°C erhöht. Die Temperatur wird weitere 90 Minuten auf 60°C gehalten. Danach wird gespült, während einer Viertelstunde mit einem nichtionogenen Waschmittel kochend geseift, nochmals gespült und getrocknet.

Färbevorschrift IV: 4 Teile des gemäss Beispiel 26 erhaltenen Reaktivfarbstoffs werden in 50 Teilen Wasser gelöst. Dazu gibt man 50 Teile einer Lösung, die pro Liter 5 g Natriumhydroxyd und 20 g kalziniertes Soda enthält. Mit der erhaltenen Lösung wird ein Baumwollgewebe foulardiert, so dass es um 70% seines Gewichts zunimmt, und dann auf eine Kaule aufgewickelt. Das Baumwollgewebe wird so während 3 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Danach wird die gefärbte Ware gespült, während einer

Viertelstunde mit einem nichtionogenen Waschmittel kochend geseift, nochmals gespült und getrocknet.

Färbevorschrift V: 6 Teile des gemäss Beispiel 26 erhaltenen Reaktivfarbstoffs werden in 50 Teilen Wasser gelöst. Dazu gibt man 50 Teile einer Lösung, die pro Liter 16 g Natriumhydroxyd und 0,04 Liter Wasserglas (38°bé) enthält. Mit der erhaltenen Lösung wird ein Baumwollgewebe foulardiert, so dass es um 70% seines Gewichts zunimmt, und dann auf eine Kaule aufgewickelt. Das Baumwollgewebe wird so während 10 Stunden bei Raumtemperatur gelagert. Danach wird die gefärbte Ware gespült, während einer Viertelstunde mit einem nichtionogenen Waschmittel kochend geseift, nochmals gespült und getrocknet.

Färbevorschrift VI: 2 Teile des gemäss Beispiel 26 erhaltenen Reaktivfarbstoffs werden unter Zusatz von 0,5 Teilen m-nitrobenzolsulfonsaurem Natrium in 100 Teilen Wasser gelöst. Mit der erhaltenen Lösung wird ein Baumwollgewebe imprägniert, so dass es um 75% seines Gewichts zunimmt, und dann getrocknet. Dann imprägniert man das Gewebe mit einer 20°C warmen Lösung, die pro Liter 4 g Natriumhydroxyd und 300 g Natriumchlorid enthält, quetscht auf 75% Gewichtszunahme ab, dämpft die Färbung während 30 Sekunden bei 100 bis 102°C, spült, seift während einer Viertelstunde in einer 0,3%igen kochenden Lösung eines nichtionogenen Waschmittels, spült und trocknet.

Druckvorschrift I: 3 Teile des gemäss Beispiel 26 erhaltenen Reaktivfarbstoffs werden unter schnellem Rühren in 100 Teile einer Stammverdickung, enthaltend 50 Teile 5%ige Natriumalginatverdickung, 27,8 Teile Wasser, 20 Teile Harnstoff, 1 Teil m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium sowie 1,2 Teile Natriumhydrogencarbonat, eingestreut. Mit der so erhaltenen Druckpaste bedruckt man ein Baumwollgewebe, trocknet und dämpft den erhaltenen bedruckten Stoff 2 Minuten bei 102°C in gesättigtem Dampf. Das bedruckte Gewebe wird dann gespült, gegebenenfalls kochend geseift und nochmals gespült, und anschliessend getrocknet.

<u>Druckvorschrift II</u>: 5 Teile des gemäss Beispiel 26 erhaltenen Reaktivfarbstoffs werden unter schnellem Rühren in 100 Teile einer Stammverdickung, enthaltend 50 Teile 5%ige Natriumalginverdickung, 36,5 Teile Wasser, 10 Teile Hamstoff, 1 Teil m-nitrobenzolsulfonsaures Natrium sowie 2,5 Teile Natriumhydrogencarbonat, eingestreut. Mit der so erhaltenen

Druckpaste, deren Stabilität den technischen Anforderungen entspricht, bedruckt man ein Baumwollgewebe, trocknet und dämpft den erhaltenen bedruckten Stoff 8 Minuten bei 102°C in gesättigtem Dampf. Das bedruckte Gewebe wird dann gespült, gegebenenfalls kochend geseift und nochmals gespült, und anschliessend getrocknet.

## <u>Patentansprüche</u>

# 1. Farbstoffe der Formel (1)

$$D_{2}-N=N$$

$$HO_{3}S$$

$$NR_{1}R_{2}$$

$$N=N-D_{1}$$

$$(1),$$

worin

 $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander je Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeuten, und  $D_1$  und  $D_2$  unabhängig voneinander je für einen Rest der Formel (2)

$$(2)$$

stehen, worin

(R<sub>3</sub>)<sub>0-3</sub> für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Carboxy, Nitro oder Sulfo steht und X<sub>1</sub> einen Rest der Formel (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) oder (3f)

$$-SO_{2}-Z \hspace{1cm} (3a), \\ -NH-CO-(CH_{2})_{m}-SO_{2}-Z \hspace{1cm} (3b), \\ -CONH-(CH_{2})_{n}-SO_{2}-Z \hspace{1cm} (3c), \\ -NH-CO-CH(Hai)-CH_{2}-Hai \hspace{1cm} (3d), \\ -NH-CO-C(Hai)=CH_{2} \hspace{1cm} (3e) \ oder \\ \hline -NH \hspace{1cm} N \hspace{1cm} (3f), \\ \end{array}$$

bedeutet, worin

Y Halogen, T unabhängig die Bedeutung von Y hat, für einen nicht-faserreaktiven Substituenten oder für einen faserreaktiven Rest der Formel (4a), (4b), (4c), (4d) oder (4e)

$$-NH-(CH_2)_{2-3}-SO_2-Z$$
 (4a),

$$-NH-(CH_2)_{2\cdot 3}-O-(CH_2)_{2\cdot 3}-SO_2-Z$$
 (4b),

$$-NH SO_{2}-Z$$
 (4c),

steht, worin

Z Vinyl oder einen Rest -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-U bedeutet und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist, Z' für eine Gruppe -CH(Hal)-CH<sub>2</sub>-Hal oder -C(Hal)=CH<sub>2</sub> steht, m und n unabhängig voneinander die Zahl 2, 3 oder 4 sind, und Hal Halogen ist.

- 2. Farbstoffe gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass  $R_1$  und  $R_2$  Wasserstoff bedeuten.
- 3. Farbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass U -Cl, -Br, -F, -OSO<sub>3</sub>H, -SSO<sub>3</sub>H, -OCO-CH<sub>3</sub>, -OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -OCO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -OSO<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder -OSO<sub>2</sub>-N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)<sub>2</sub> ist.
- 4. Farbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass U -Cl oder -OSO<sub>3</sub>H, insbesondere -OSO<sub>3</sub>H, ist.
- 5. Farbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass

D₁ und D₂ unabhängig voneinander jeweils ein Rest der Formel (2a), (2b), (2c), (2d) oder (2e)

$$\frac{3}{4}$$
SO<sub>2</sub>-Z<sub>1</sub> (2a),

$$(SO_3H)_{0-1}$$
  
 $SO_2-Z_2$  (2b),

$$(SO_3H)_{0-1}$$
  
 $\frac{3}{4}$  NH-CO- $(CH_2)_m$ -SO<sub>2</sub>-Z<sub>3</sub> (2c),

$$(SO_3H)_{0-1}$$
  
 $\frac{3}{4}CO-NH-(CH_2)_n-SO_2-Z_4$  (2d) oder

$$SO_3H$$

$$X_{1a}$$
(2e)

sind, worin

(R<sub>3a</sub>)<sub>0-2</sub> für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyi, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Sulfo steht,

 $X_{1a}$  für  $\alpha,\beta$ -Dibrompropionylamino oder  $\alpha$ -Bromacryloylamino,

m und n unabhängig voneinander die Zahl 2 oder 3 sind, und

- Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub> und Z<sub>4</sub> unabhängig voneinander Vinyl, β-Chlorethyl oder β-Sulfatoethyl bedeuten.
- 6. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Formel (1) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man
- (i) etwa 1 Moläquivalent eines Amins der Formel (5a)

$$D_1-NH_2 (5a)$$

in üblicher Weise diazotiert und mit etwa 1 Moläquivalent einer Verbindung der Formel (6)

$$OH$$
 $NR_1R_2$ 
(6)

zur Verbindung der Formel (7a)

HO<sub>3</sub>S 
$$NR_1R_2$$
  $N=N-D_1$  (7a)

umsetzt; und

(ii) etwa 1 Moläquivalent eines Amins der Formel (5b)

$$D_2-NH_2 \tag{5b}$$

in üblicher Weise diazotiert und mit etwa 1 Moläquivalent der gemäss (i) erhaltenen Verbindung der Formel (7a) zur Verbindung der Formel (1) umsetzt, worin für D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> jeweils die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen gelten.

- 7. Farbstoffmischungen dadurch gekennzeichnet, dass sie zwei oder mehrere Verbindungen der Formel (1) gemäss Anspruch 1 enthalten.
- 8. Farbstoffmischungen gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine Verbindung der Formeln (1a) und (1b)

$$\begin{array}{c} OH \\ D_2 - N = N \\ HO_3 S \\ N = N - D_1 \end{array} \tag{1a) und}$$

$$\begin{array}{c} OH \\ D_1 - N = N \\ + O_3 S \end{array} \qquad \begin{array}{c} OH \\ NR_1R_2 \\ N = N - D_2 \end{array} \tag{1b}$$

zusammen mit mindestens einer Verbindung der Formeln (1c) und (1d)

$$D_{1}-N=N$$

$$HO_{3}S$$

$$NR_{1}R_{2}$$

$$N=N-D_{1}$$
(1c) und

$$D_2 - N = N$$

$$HO_3S$$

$$NR_1R_2$$

$$N = N - D_2$$
(1d)

enthalten, worin

 $R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl sind, und  $D_1$  und  $D_2$  nicht identisch sind und unabhängig voneinander jeweils einen Rest der Formel (2a), (2b), (2c), (2d) oder (2e)

$$\frac{1}{4}$$
SO<sub>2</sub>-Z<sub>1</sub> (2a), (P<sub>3a</sub>)<sub>0-2</sub>

$$(SO_3H)_{0-1}$$
  
 $SO_2-Z_2$  (2b),

$$(SO_3H)_{0-1}$$
  
 $\frac{3}{4}$  NH-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-SO<sub>2</sub>-Z<sub>3</sub> (2c),

$$(SO_3H)_{0-1}$$
  
 $\frac{3}{4}CO-NH-(CH_2)_n-SO_2-Z_4$  (2d) oder

#### bedeuten, worin

(R<sub>3a</sub>)<sub>0-2</sub> für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Sulfo steht,

 $X_{1a}$  für  $\alpha,\beta$ -Dibrompropionylamino oder  $\alpha$ -Bromacryloylamino,

m und n unabhängig voneinander die Zahl 2 oder 3 sind und

Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub> und Z<sub>4</sub> unabhängig voneinander Vinyl, β-Chlorethyl oder β-Sulfatoethyl, bedeuten.

9. Farbstoffmischung dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Farbstoff der Formel (1) gemäss Anspruch 1 zusammen mit mindestens einem Farbstoff der Formel (8)

$$(HO_3S), V=N$$

$$N=N$$

$$HO_3S$$

$$SO_3H$$

$$X_3$$

$$(8),$$

enthalten, worin

r und s unabhängig voneinander je die Zahl 0 oder 1 und

X<sub>2</sub> und X<sub>3</sub> unabhängig voneinander je einen Rest der Formel (3a), (3b), (3c) oder (3d)

-SO <sub>2</sub> -Z	(3a),
-CONH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -SO <sub>2</sub> -Z	(3b),
-NH-CO-CH(Hal)-CH₂-Hal	(3c) oder
-NH-CO-C(Hal)=CH <sub>2</sub>	(3d)

bedeuten, und

n die Zahl 2, 3 oder 4 ist,

Hal Halogen und

Z Vinyl oder einen Rest -CH2-CH2-U bedeutet und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist.

- 10. Verwendung von Verbindungen der Formel (1) als faserreaktive Farbstoffe zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen Fasermaterialien.
- 11. Verwendung gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man cellulosehaltige Fasermaterialien, insbesondere baumwollhaltige Fasermaterialien, färbt oder bedruckt.